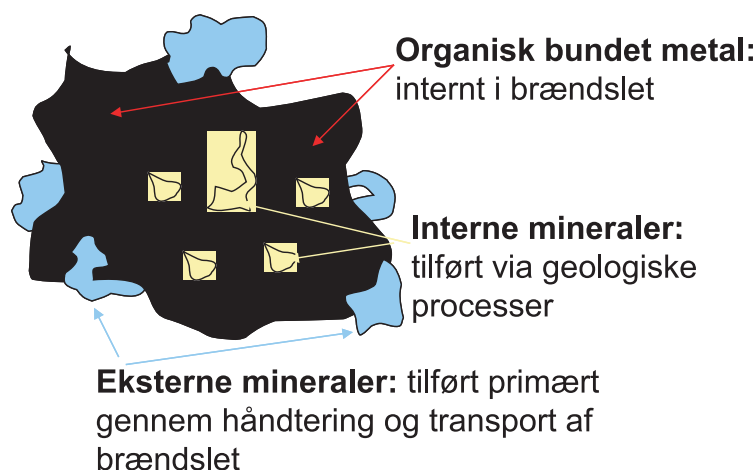


Aske- og belægningsdannelse i kedler - diagnosticering af problemet

Dette er den første artikel i en trilogi, der beskriver mulige problemer relateret til aske- og belægningsdannelse i anlæg til termisk omsætning af brændsler. Her fokuseres på at beskrive aske- og belægningsdannelse samt korrosion i kedler

Af Flemming J. Frandsen, Institut for Kemiteknik, DTU, ff@kt.dtu.dk



Figur 1. Typer af kemisk og fysisk associering af uorganiske metalforbindelser i brændsler.

Det primære formål med et kraftværk er at omdanne kemisk energi bundet i brændsler til termisk energi i en røggas. Den termiske energi overføres til en dampkreds, der indeholder en turbine, som producerer elektricitet. Desværre er der selv i moderne anlæg en række potentielle emissions- og drifts-problemer forbundet med termisk omsætning af brændsler.

De fleste faste og flydende brændsler (dvs. kul, olie og diverse former for biomasse (halm, træ, étårige energiafgrøder mv.) indeholder en vis mængde ubrændbare uorganiske metalforbindelser, som under termisk omsætning af brændslet danner flyveaske, aerosoler eller gasformige komponenter. Groft sagt kan de grundstoffer, der findes i brændslerne inddeles i tre grupper efter koncentration:

- Hovedgrundstoffer: C, O, H, S, og N
- Askedannende grundstoffer: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na og Si, samt Cl
- Sporstoffer: alle grundstoffer som er til stede i koncentrationer < 1000 ppmw

Der er principielt tre typer af kemisk associering i brændsler: mineralinklusjoner (eksterne eller interne), kationer, der forekommer som modioner til f.eks. carboxylsyregrupper i den organiske matrix i brændslet og simple salte, som findes opløst i porevand i brændslet (figur 1). Der er stor forskel på grundstoffernes skæbne, som afhænger af deres kemiske associering.

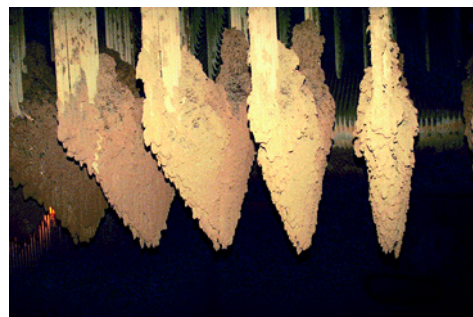
De askedannende grundstoffer, danner en bimodal flyveaske størrelsesfordeling. Fordelingen består dels af submikrone

askepartikler, typisk dannet fra metalforbindelser, som fordampes i flammen, og dels af residualaskepartikler, som er det, vi normalt forstår ved flyveaske. Residualaskepartiklerne har afhængigt af det aktuelle brændsel og anlægsdesign middeldiameter omkring 5–30 µm.

Sporstofferne, som tæller flere tungmetaller, som f.eks. As, Cd, Cr, Hg og Pb, frigives helt eller delvist i flammen. De udkondenserer senere under afkøling af røggassen på submikrone og residualaskepartikler dannet i flammen.

De askedannende grundstoffer og sporstofferne udgør altså to potentielle typer af problemer relateret til drift og emissioner.

En del af den aske, der dannes, vil – afhængigt af den aktuelle forbrændingsteknologi – blive revet med op gennem fyrrummet, hvor den vil komme i kontakt med hedeflader, hvilket kan føre til belægningsdannelse (figur 2). Det er uønsket af flere årsager: det giver en nedsat varmeovergang fra røggassen til dampkredsen, dvs. en nedsat effektivitet (man udnytter ikke så meget kemisk energi i brændslet, som der er mulighed for). Et andet problem kan være, at belægningerne ofte indeholder store mængder Cl- og S-holdige salte, som – især i biomasse- og affaldsfyrede kedler – kan være ekstremt korrosive, dvs. de



Figur 2. Belægning dannet efter en uges kulfyring - på en hængende overheder placeret øverst i fyrrummet på Amagerværket. Bemærk at overheder-rørene enkelte steder er helt dækket af belægning.

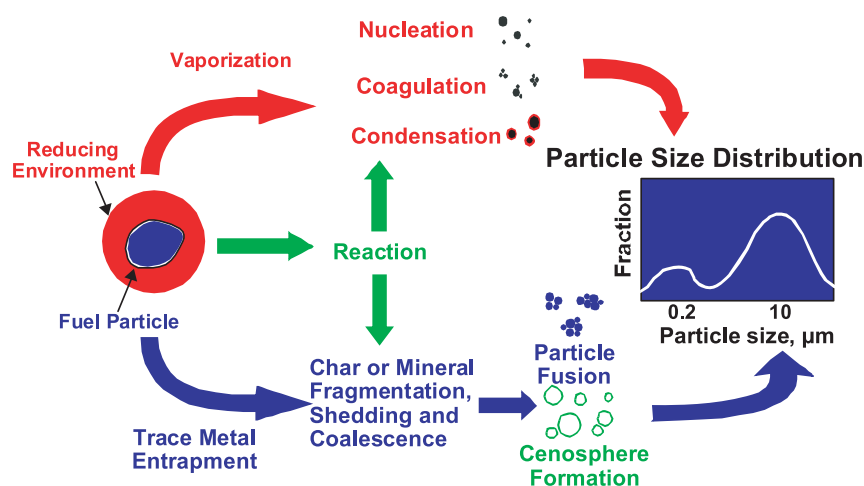
angriber hedefladerne kemisk og nedbryder dem. Endelig kan belægningsdannelsen medføre utilsigtet nedlukning af kedlen mhp. rensning. Det er dyrt.

De submikrone askepartikler besidder et forholdsvis stort specifikt ydre overfladeareal, hvorfor der er en tendens til at sporstoffer som f.eks. As, Cd, Cr, og Pb fortrinsvis vil kondensere på overfladen af disse meget små partikler under afkøling

af røggassen. De små partikler er ofte vanskelige at rense ud af gassen i diverse partikelfiltre. Tilstedeværelse af kondenserende sporstoffer og submikrone askepartikler udgør altså en potentiel emissionskilde for sporstoffer, hvoraf flere er under mistanke for at kunne forårsage genetiske og/eller toksikologiske reaktioner i levende væsner.

Dannelse af aerosoler og flyveaske

Under termisk omsætning af brændsler er der to hovedreaktionsveje for dannelse af aske (figur 3). Mineralinklusioner undergår under koksudbrænding fase-



Figur 3. Hovedreaktionsveje for dannelse af hhv. residualaske- og submikrone askepartikler under termisk omsætning af brændsler.

transformationer, og danner askedråber som vil flyde sammen. Ved endt koksudbrænding er der typisk dannet 3-5 residualflyveaskepartikler pr. kokspartikel. Processen påvirkes i nogen grad af fragmentering af såvel koks som mineralinklusioner samt af afkastning af askedråber under koksudbrænding.

En del af de askedannende grundstoffer er organisk associeret i brændslet. Disse frigives helt under den termiske omsætning af brændslet og danner i gasfasen f.eks. metalsulfater og/eller -chlorider, afhængigt af bl.a. S-/Cl-forholdet i brændslet, temperaturen og det lokale luft-brændselsforhold i gassen. Under afkøling af røggassen vil forskellige metalsulfater og -chlorider dels danne klumper af gasmolekyler, og dels kondensere heterogent på overfladen af residualaskepartikler. Hvis gassen køles for hurtigt, eller der ikke er residualaskepartikler nok til, at alle metalsulfater og -chlorider kan kondensere heterogent, opstår der et overskud af gasformige metalsulfater og -chlorider. Overskuddet vil føre til dannelse af endnu større klumper af gasmolekyler, og hvis overmætningen når en vis grænse, dannes der en ny makroskopisk fase i gassen (en spontan (homogen) kernerdannelse). Kernerne, som dannes, er ekstremt små, dvs. med middeldiameter på nogle få nm, men de dannes i meget stort antal. Så snart de første små kerner af en ny fase dannes, begynder de at kolliderer med hinanden, en proces kaldet koagulation, hvilket fører til dannelse af den submikrone aske i den bimodale flyveaskestørrelsesfordeling omtalt herover.

Transport og vedhæftning af flyveaskepartikler

Transport

Der er tre primære mekanismer for transport af gasformige askeforbindelser, aerosoler og residualaskepartikler fra en røggas hen til en hedeblade i et forbrændingsanlæg:

- Diffusion: gasser og små partikler
- Termoforese: accelereret partikeldiffusion modsat en temperaturgradient
- Inertial impaktion: residualaskepartikler

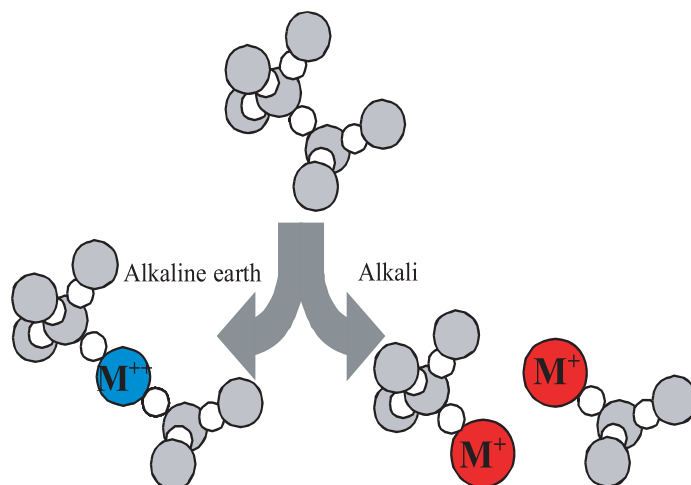
Diffusion og termoforese er mekanismer, som er relevante for små partikler, med $d_p < 5 \mu\text{m}$. Der er tale om relativt langsom transport. Det vil tage i størrelsesordenen 10^3 - 10^4 s at opbygge en $10 \mu\text{m}$ tyk belægning ved diffusion/termoforese, afhængigt af de lokale temperatur- og koncentrationsforhold.

Inertial impaktion dækker over det faktum at store og tunge partikler, $d_p > 5 \mu\text{m}$ og $\rho > 2.5 \text{ g/cm}^3$, ikke vil følge røggassens flow, når denne bøjer af for at passere rundt om f.eks. et rør i en overhedersektion i en kedel. Partiklerne vil ofte kolliderer med røroverfladen/belægningen. Det kaldes inertial impaktion og er en relativt hurtig proces sammenlignet med diffusion/termoforese. Det tager ca. 10 s at opbygge en $10 \mu\text{m}$ tyk belægning på et overhederrør, afhængigt af de lokale flow og partikelkoncentrationsprofiler.

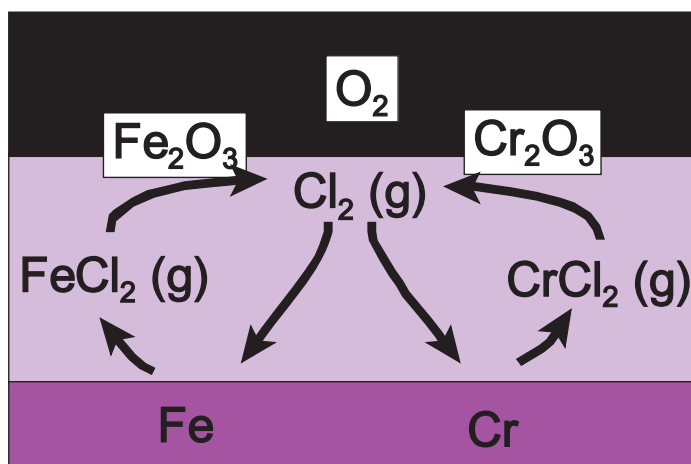
Diffusion/termoforese og inertial impaktion adskiller sig også ved, at førstnævnte mekanismer foregår over hele røret, mens inertial impaktion kun afsætter partikler på forsiden af røret.

Vedhæftning

Ikke alle partikler, der kommer igennem grænselaget – især ved inertial impaktion – og kolliderer med en hedeblade, bliver efter kollisionen siddende på belægningen. Om det sker eller ej afhænger af partiklens klæbeegenskaber. Partikler som afsættes ved diffusion eller termoforese holdes efter kollision med belægningen fast af relativt svage van der Waals kræfter, som især virker på små partikler. For at forstå de store residualaskepartiklers vedhæftning, må man skelne mellem to typer af residualaske. I biomassefyrede kedler dannes primært saltrige residualaskepartikler, mens residualaskepartikler dannet ved kulfyring eller ved samfyring mellem kul og biomasse er silikatrige. I silikatrige partikler danner Si- og O-atomer et 3-D-netværk, som giver askerne en stiv struktur. Hvis der tilføres bare en lille mængde basisk oxid som f.eks. K_2O



Figur 4. Monovalente alkali-ioner og divalente jordalkali-ioner kan nedbryde Si-O-bindinger i silikatrige aske, hvilket fører til nedsat smeltepunkt og viskositet. Si-atomer er vist som grå cirkler, mens O-atomer er vist som lidt mindre, hvide cirkler.



Figur 5. Cyklisk mekanisme for selektiv Cl-korrosion, hvor chlor trækker Fe og Cr ud af metallegninger i f.eks. overhedere på biomassefyrede kedler. Bemærk at processen er cyklisk. Nederst ses metallet (blåt), ovenpå er en beskyttende oxidfilm (lilla) placeret. Øverst, belægningen (ternet), hvorfra chloren frigives ved sulfatering af alkalichlorider.

og/eller CaO, vil disse bryde Si-O-bindinger i silikatstrukturen, som derved bliver lagdelt og får lettere ved at flyde (nedsat smeltepunkt og viskositet), figur 4. Saltrige askepartikler har ikke en 3-D Si-O-baseret struktur. Når disse partikler bliver varme nok smelter de og danner en tyndtflydende smelte. Derfor er det askepartiklernes viskositet, som er bestemmende for vedhæftningen (på en tør overflade) af silikatrige partikler, mens det er andelen af smelte, som bestemmer en evt. vedhæftning af saltrige askepartikler.

Opbygning og konsolidering af belægninger

Belægninger dannes i princippet i tre trin:

- Der dannes først et tyndt lag af belægning med en dendritisk (meget porøs) struktur ved direkte kondensation og/eller partikeldiffusion og termoforese på/til røroverfladen.
- Dernæst begynder det tynde lag af belægning at fange store partikler som pga. deres inerti ikke kan følge gasflowet rundt om røret. Der dannes små øer af store partikler på overfladen af det tynde kondensatlag.
- Inertial impaktion tager over som den kontrollerende mekanisme, og opbygningen af belægning accelererer. I takt med at belægningen bliver tykkere, begynder de enkelte lag i belægningen at sintre (de konsolideres), og temperaturen begynder at stige på belægningens overflade.

Der skelnes traditionelt mellem to typer af belægninger - slagging og fouling.

Slagging dannes ved afsætning af silikatrige partikler i selve fyrrummet, hvor den primære varmetransportmekanisme er stråling. Hvis man kigger på en slagging-belægning i et mikroskop, kan man ikke skelne enkeltpartikler fra hinanden. Partiklerne er helt sintret sammen til aske, muligvis fyldt med en masse store gaslommer.

Fouling dannes derimod i kedlens konvektive træk ved en mindre udtalt sammensintring af residualaskepartikler. I en sådan belægning kan man i et mikroskop tydeligt skelne de enkelte partikler i belægningens struktur.

Opbygning af belægning på et rør eller en væg er ikke en uendelig proces, idet der opnås en termisk ligevægt mellem belægning og den omgivende røggas. Forskellige mekanismer, bl.a. erosion, tyngdeeffekter, sodblæsning (momentum-effekt) og termiske spændinger fører til afslidning af belægningen med tiden.

Korrosion

Kontakt mellem en varm røggas og en hedeplade i et anlæg til termisk omsætning af brændsler medfører, at metallet oxideres, og der dannes en beskyttende oxidfilm. Desværre kan flere kemiske forbindelser gennemtrænge oxidlaget og forårsage direkte kemisk angreb på det underliggende metal. Traditionelt har man i kulfyrede anlæg fokuseret på S-baseret korrosion og CO-korrosion. S-baseret korrosion skyldes afsætning af sulfater, primært af alkaliske salte og efterfølgende reaktion med metaller under dannelse af jernalkalitrissulfater. CO-korrosion skyldes som oftest en dårlig opblanding mellem brændsel og forbrændingsluft, som fører til at visse zoner i f.eks. fyrrummet eksponeres til høje koncentrationer af CO, som kan føre til betydelig korrosion af metallet.

De senere års fokusering på forbrænding af CO₂-neutral biomasse har ført til øget opmærksomhed omkring Cl-korrosion af overhedere ved høj temperatur (> 500°C). Belægninger dannet f.eks. i halmfyrede kedler har et meget højt indhold af KCl i de inderste lag. Denne KCl kan reagere med SO₂ fra røggassen, hvorved KCl sulfateres til K₂SO₄, og der frigives lokalt et højt partialtryk af HCl/Cl₂. Chloren diffunderer ind igennem den beskyttende oxidfilm og reagerer med det underliggende metal under dannelse af flygtige Fe- og Cr-chlorider. Disse flygtige chlorider diffunderer ud igennem oxidfilmen og reagerer med ilt ved oxidfilmens overflade, hvorved der dannes faste Fe- og Cr-oxider, mens chloren frigives og på ny kan indgå i denne cyklus (figur 5).

Konklusion

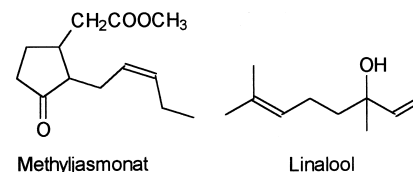
I denne artikel er fundamentale problemer og mekanismer forbundet med aske- og belægningsdannelse i kedler blevet introduceret. Begreber som askedannende grundstoffer, sporstoffer, submikron og residualaskepartikler, diffusion, termoforese, inertial impaktion, sintring og korrosion er blevet præsenteret. Det skal ses som en appetitvækker til den næste artikel i serien, som vil give et indblik i metoder og teknikker til karakterisering af brændsler, aske og belægninger.

Den sidste artikel i trilogien tager udgangspunkt i, hvordan man forudsiger, om termisk omsætning af et givet brændsel vil føre til problematisk opbygning af belægninger i et givet anlæg.

Artikel nr. 2 i trilogien følger i Dansk Kemi nr. 10 og artikel nr. 3 i nr. 11.

Nyt om naturens egen insektbekæmpelse

Når planter bliver udsat for insektangreb, udskiller de ofte flygtige forbindelser. En gruppe amerikanske forskere har



undersøgt vilde

tobaksplanter, når de blev angrebet af planteædende insekter. De udskiller nogle stoffer, som dels frastøder de planteædende insekter og dels tiltrækker nogle insekter, som lever af de planteædende insekters larver. Det har vist sig, at man kan opnå den samme effekt ved at smøre bladene med en blanding af methyljasmonat, som får planterne til at udskille flygtige stoffer og linalool, der tiltrækker kødædende insekter.

Carl Th.

The Enemy of My Enemy is my Ally, *Science*, 291, 16 March 2001, side 2104.